

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08012734 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 01 . 96**

(51) Int. Cl.

**C08G 2/10  
B29C 49/00  
C08L 59/00  
// B29K261:00  
B29L 22:00**

(21) Application number: **06146192**

(22) Date of filing: **28 . 06 . 94**

(71) Applicant: **POLYPLASTICS CO**

(72) Inventor: **KAWAGUCHI KUNIAKI  
YAMAMOTO KAORU**

(54) **POLYACETAL COPOLYMER RESIN FOR BLOW  
MOLDING, BLOW MOLDED ARTICLE, AND  
PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyacetal copolymer resin which has both melt tension and flowability important for blow molding, hence is excellent in blow moldability, exhibits little degradation in quality due to decomposition, etc., at the compounding and blow molding steps, gives a blow molded article with a good appearance, and is suitable for recycling.

CONSTITUTION: This resin which is a branched or

cross-linked polyacetal copolymer, has the main chain comprising a polyoxymethylene copolymer consisting mainly of repeating polyoxymethylene units and contg. 0.2-10-wt.% 2-4C oxyalkylene units, has 0.01-0.2wt.% glycidyl ether residues as the branching or cross-linking sites, and has a wt. average mol.wt. of  $1 \times 10^5$ - $3 \times 10^5$ , a content of a high-molecular component having a mol.wt. of  $1 \times 10^6$  or higher of 1-10wt.% and a shear viscosity of  $1.0 \times 10^3$ - $3.5 \times 10^3$  Pa.s (at 190°C under a shear rate of  $120 \text{ sec}^{-1}$ ).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12734

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 2/10	NAW			
B 2 9 C 49/00		7619-4F		
C 0 8 L 59/00	LML			
// B 2 9 K 261:00				
B 2 9 L 22:00				
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号	特願平6-146192	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月28日	(72) 発明者	川口 邦明 静岡県富士市森下111-1
		(72) 発明者	山本 薫 静岡県富士市今泉3794-1
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂、及びブロー成形中空成形品とその製造法

(57) 【要約】

【目的】 ブロー成形に重要な溶融張力と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、コンパウンド工程・ブロー成形工程において分解等による品質低下が少なく、良好な外観を有するブロー成形品、特に大型のブロー成形品が安定して得られ、かつリサイクルにも好適なブロー成形用ポリアセタール樹脂を提供する。

【構成】 オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、オキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数2～4）を0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を0.01～0.2重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ で、且つ、分子量 $1 \times 10^5$ 以上の高分子量成分を1～10重量%含有し、その剪断粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度120sec<sup>-1</sup>)であるブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、オキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数 2～4）を 0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を 0.01～0.2 重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$  で、且つ、分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分を 1～10重量%含有し、その剪断粘度が  $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度 120sec<sup>-1</sup>) であるブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

【請求項 2】 分岐又は架橋部グリシジルエーテル残基がジグリシジルエーテルから形成される請求項 1 記載のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

【請求項 3】 熔融張力が 5～14 g（温度 190℃、押出速度 10mm/分、引取速度 10m/分）である請求項 1 又は 2 記載のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れか 1 項記載のポリアセタール共重合樹脂又はこれを主体とする組成物を用いて、ブロー成形することを特徴とする中空成形品の製造法。

【請求項 5】 請求項 4 記載の製造法により成形された中空成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂、並びにそのブロー成形法、及びブロー成形により製造される中空成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリアセタール樹脂は機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、かつ、その加工が容易であることにより代表的なエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品その他の各種機械部品として広く利用されているが、その殆どは射出成形品である。一方、近年、ポリアセタール樹脂の耐薬品性、特に有機溶剤に対する優れた耐性等を生かして、自動車の燃料タンクあるいはエンジンルーム内関連の中空部品等に応用する期待が高まっている。このような中空成形部品の製造には一般にブロー成形法が効率的な手段として用いられ、ブロー成形を可能とするためには、成形時のパリソンのドローダウンによる成形品の破れや偏肉を防止するため、一般に樹脂の熔融張力を上げることが必要条件となる。熔融張力を上げるためには一般に樹脂の高分子量化が有効と見られ、例えばブロー成形に使用される高密度ポリエチレン、ポリプロピレン樹脂等の汎用樹脂では平均分子量が数万以上の超高分子量タイプのものが広く利用されている。ポリアセタール樹脂も一般の成形用樹脂では比較的低分子量、低粘度であって射出成形等には好適であってもブロー成形に対してはパリソンのドロー

ダウンを生じて不可能である。そこで重合法等を工夫して高分子量化（分岐、架橋等も含め）してブロー成形性の改善を図る試みも散見されるが、十分高分子量化されたポリアセタール樹脂は流動性が著しく不良となるためドローダウン性は改善されてもブロー成形は依然として困難であり、またかかる高分子量、高粘度のポリアセタールはコンパウンド工程・ブロー成形工程に供する場合、熔融剪断により局部的に発熱し、分解による分子量低下・発泡等の悪影響を併発し、十分満足できる成形品を得ることが至難である。また、熔融剪断による発熱、異常昇温を避けるために、スクリュウ、パドル等の回転を落とし、剪断速度を低下する等の手段では、品質低下・分子量低下の防止が十分でない上に、安定な製造が困難で、工業的な量産が困難且つコスト高となり、好ましいものではない。又一方、分岐又は架橋構造を形成させたポリアセタール樹脂は高分子量の割に高剪断状態での粘度が低い傾向にあるが、単に分岐・架橋構造を形成したのでは熔融張力と流動特性の調和が充分得られず、仮にブロー成形が可能であっても成形条件の調整が困難でその成形効率が悪く、又、成形品表面の平滑性が得られず斑点状のむらを生じ易く成形品の外観等の品質上の難点は避けられないのが実状である。更に、ブロー成形は、成形時に発生するランナー、スプルー等、成形体以外の不要部分や完成した成形体を粉碎し、再び成形にリサイクル使用することが経済的理由から一般的に要求されているが、このような再生使用時の樹脂の熔融張力が著しく低下し、再生使用をさまたげていることもポリアセタール樹脂のブロー成形に対する難点であった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる実状に鑑み、ブロー成形に重要な熔融張力と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、コンパウンド工程・ブロー成形工程において分解等による品質低下が少なく、良好な外観を有するブロー成形品、特に大型のブロー成形品が安定して得られ、かつリサイクルにも好適なブロー成形用ポリアセタール樹脂について鋭意研究した結果、特定の分子構造を有し、特定の分子量及び分子量分布を有するポリアセタール共重合樹脂を用いてブロー成形することにより上述の課題が解決できることを見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、オキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数 2～4）を 0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を 0.01～0.2 重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$  で、且つ、分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分を 1～10重量%含有し、その剪断粘度が  $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度 120sec<sup>-1</sup>) であるブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂、及びかかるポリアセタール共重合樹脂

又はこれを主体とする組成物を用いて、ブロー成形することを特徴とする中空成形品の製造法、並びに該製造法により成形された中空成形品である。即ち本発明の特徴は、ブロー成形に使用するポリアセタール樹脂として、前記の如く、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、共重合単位としてオキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数 2~4）を 0.2~10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を 0.01~0.2 重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$  の範囲にあり、且つ、その分子量分布として分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分を 1~10重量%含有し、その剪断粘度が  $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$ ) を満足するポリアセタール共重合樹脂を使用する点にある。

【0004】以下、本発明のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂を構成する各要件について説明する。先ず本発明のポリアセタール樹脂の主鎖の一部を構成する共重合単位は炭素数 2~4 のオキシアルキレン基から成り、その量は共重合体に対し 0.2~10重量%、好ましくは 0.3~8 重量%である。この成分は、ヘキサフルオロイソプロパノール- $d_8$ を溶媒とする溶液のプロトン NMR 測定（詳しくは後述の実施例参照）から定量が可能であり、後述説明の如く、その重合時におけるモノマーの使用量によって容易に調整することが出来る。この量が過少であると熱安定性に欠け、ブロー成形に適用できない。又、過大であると所定の平均重合度及びその分布が得られず、又、熔融張力が著しく低下し、ドローダウンしてブロー成形が不可能となる。

【0005】次に分岐又は架橋部を構成するグリシジルエーテル残基の量は 0.01~0.2 重量%であり、好ましくは 0.02~0.15 重量%である。これはポリアセタール樹脂を塩酸-メタノール混合液にて加熱分解し、その分解液を精製しプロトン NMR 測定することにより定量が可能である（詳しくは後述の実施例参照）。この量が過少であると、分岐又は架橋の程度が過少なることを意味し、所定の適正な平均分子量及び分子量分布が得られず熔融張力と流動性が両立し得ない。又、過大になると熔融張力が増加するが流動性が悪化し、著しい場合にはゲル化して流動が困難となり、ブロー成形が不可能となる。即ち分岐又は架橋部を形成するグリシジルエーテル残基の量が上記範囲を外れるとブロー成形性に重要な熔融張力（ドローダウン性）と流動性の調和が得られず好ましくない。従ってかかる分岐又は架橋部を形成するグリシジルエーテル残基の量は本発明において重要な必要要件であるが、これのみで充分な要件ではなく、後述の要件を兼備する必要がある。

【0006】即ち本発明においては更に重量平均分子量が  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$  の範囲内にあり、且つその分子量

分布として分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量部分が 1~10 重量%の範囲にあることが必要であり、好ましくは重量平均分子量が  $1.5 \times 10^5 \sim 2.8 \times 10^5$  で、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$  の高分子量部分が 1~10 重量%であり、 $5 \times 10^6$  以上の超高分子量部が実質上含まれないことが望ましい。ここで重量平均分子量は、トリフルオロ酢酸ナトリウムを含むヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒及びキャリアーとし、重合体溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、屈折率 (RI) と光散乱 (LS) を併用して測定し、常法によりポリスチレン換算により算出される値である。又、特定高分子量 ( $1 \times 10^6$  以上) 成分は、上記 RI クロマトグラム (分布曲線) における特定高分子量以上の部分の面積比を算出することによって決定される値である（詳しくは後述の実施例参照）。重量平均分子量及びその分子量分布は、前記の分岐又は架橋の程度と相まって熔融張力と流動性に重要な要件であり、平均分子量が過少であると熔融張力が得られず、又過大であると流動性不良を生じ好ましくない。又、分子量分布として、 $1 \times 10^6$  以上の高分子量部が過少であつても熔融張力等が満足に得られず、過大になると流動性が充分でなく、成形品の表面状態の悪化を生じ、更に  $5 \times 10^6$  以上の超高分子量部が存在すると成形品に不均一なむら（斑点等）を生じ好ましくない。

【0007】次に、本発明においては上記の要件を満たし更にその剪断粘度が  $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$ )、特に  $1.5 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であることが好ましい。尚、剪断粘度は、キャピラリー式レオメーターを用い、オリフィスの  $D/L = 1/10$  ( $D = 1 \text{ mm}$ ) で、190℃、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$  にて測定した値である。剪断粘度が高過ぎると流動性が悪くブロー成形性が悪化し、成形効率が悪く著しい場合は成形不能となる。又、低過ぎると熔融張力が低下し、パリソンがドローダウンし易くなり、ブロー成形が困難又は不可能となる。尚、剪断粘度の値は前述の共重合成分の量、分岐又は架橋の程度、重量平均分子量及びその分布等によって影響されるが、必ずしも、それらの条件が前記の範囲を満足すれば足るものではなくその範囲で適宜調整して、上記範囲を満足することが必要となる。

【0008】本発明のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂は上記の如き各構成要件をすべて満足することによりブロー成形性に最も重要な熔融張力と流動性の満足な調和が得られ特に良好なブロー成形性とブロー成形品が得られるのであつて、何れの条件に欠けても充分ではない。ここで熔融張力は、5~14g (温度 190℃、押出速度  $10 \text{ mm/分}$ 、引取速度  $10 \text{ m/分}$ ) を有するものが好ましく、特に好ましくは 7~12g である。熔融張力が高過ぎるとブロー成形時のブロー抵抗が過大となって成形性が悪化し、又、低過ぎるとドローダウンを生じてブロー成形が困難又は不可能となる。尚、熔融張力は、キャピ

ラリー式レオメーターを用い、オリフィスの  $D/L = 1/10$  ( $D = 1 \text{ mm}$ ) で、上記押出速度及び引取速度における荷重(張力)をロードセルにより測定した値である。

【0009】かかる分子構造等の特性を持つポリアセタール樹脂は一般公知の方法では得難く、現在市販品としては存在しないものであるが、本発明者らの研究により、その製造が可能となった。即ち本発明で用いるポリアセタール樹脂は、トリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテル或いは環状ホルマールをモノマーとし、更に分岐構造を形成しうる特定の化合物を添加混合して、三フッ化ホウ素又はその配位化合物よりなる触媒の存在下で共重合するに際し、その重合条件及び後処理条件を以下の如く選定し制御することによって調製される。

【0010】先ずモノマーとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリオキセパン等が挙げられるが、その中でも、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマールが好ましい。主鎖を構成するオキシアルキレン(炭素数2~4)共重合単位の含量はこれらのモノマーの使用量に関係し、モノマーの種類、重合率等によって必ずしも一義的に定まるものではないが、その使用量によって制御される。一般にトリオキサンに対し、0.2~12重量%、特に好ましくは0.3~10重量%の範囲である。

【0011】次に分岐構造を形成しうる成分としては、1分子中に少なくとも1~2個のエポキシ環を持つグリシジルエーテル化合物を用いる。1分子中に1ケのグリシジルエーテル基を有する場合は分岐形の分子構造となり、この場合は比較的長鎖の(例えば $C_6$ 以上の)グリシジルエーテルが好ましい。又2ケのグリシジル基を有する化合物の場合は分岐形と架橋形(主に架橋形)の混在したポリマーとなる。本発明はその何れにてもよいが、特に2個のグリシジル基を有するジグリシジルエーテルが好ましい。例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノーラジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられ、中でもエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。これらのグリシジルエーテル化合物の使用量が増加すると形成される分岐又は架橋部の量が増加する傾向を有する

が、ポリマーに導入される分岐又は架橋部の形成はその使用量によって一義的に決定されるものではなく、使用するグリシジルエーテルの種類(構造)及び反応性等により異なり、更には他の条件(触媒、モノマー、重合温度等)によっても2次的な影響を受けるため、これらの諸条件を考慮して決定されるべきものであるが、一般にはトリオキサンに対し0.01~0.2%の範囲内である。一般にこれら分岐又は架橋成分が増加すると、重量平均分子量は増加し、高分子量部も増加する傾向がある。

【0012】次に本発明の要件を満足するためには必要に応じ分子量調節剤を適宜併用することが好ましい。かかる分子量調節剤としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、両末端がアルコキシ基を有する低分子量線状アセタールが好ましく上記グリシジルエーテル化合物の量と相まって、所望の重量平均分子量及び分子量分布に調節するのに重要な役割をもつ。ここで、低分子量線状アセタールとしては特にメチラールが好ましく、その使用量はトリオキサンに対し0.001~0.05重量%である。この成分は殆どすべてが連鎖移動反応によりポリマーの末端基を形成して分子量の調節に寄与し、前述の如く、グリシジルエーテル化合物の使用量と関連において決定され、この両者は平均分子量及びその分布、更には剪断粘度の調整に重要な要因である。

【0013】次に重合反応に使用する三フッ化ホウ素またはその配位化合物からなる触媒の量は、全モノマーに対して $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$ の範囲であることが好ましく、特に $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$ が好ましい。触媒の量は重合の進行に対しモノマーの導入速度、分岐・架橋部の形成速度等の相対的バランスに影響し、本発明の要件を満たすポリマーを得る上で重要な要因である。又触媒量の増加は重合温度の適正な制御を困難にし、重合中の分解反応が優勢となって分子量低下の一因となるのみならず重合後の分解促進作用をも増長して平均分子量の低下のみならず、分子量分布をも乱し、本発明の要件を維持することが困難となる。一方、触媒量が少なすぎると、重合反応速度が低下し、重合収率が低下して好ましくない。

【0014】次に重合系中で不安定末端を形成する活性不純物の総量も重要である。これは生成物の高分子量化、特に分子量 $1 \times 10^5$ 以上の高分子量成分を適量含有させるために、全モノマーに対して $2 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$ 以下とすることが好ましい。これらの成分としては、水、アルコール(例えばメタノール)、酸(例えば蟻酸)等が挙げられる。特に、これらの活性不純物の総量を $1 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$ 以下とすることが好ましい。

【0015】重合法としては、従来公知の方法がいずれも可能であるが、液状モノマーを用いて重合の進行と共に固体粉塊状のポリマーを得る連続式塊状重合法が工業的には一般的であり好ましい。また、これらの重合温度は60~105℃、特に65~100℃に保つことが望ましい。

【0016】更に、重合後の触媒の失活は、重合反応後、重合機より排出される反応生成物を塩基性化合物を含む水溶液等に加えて行う。ここで本発明に使用するポリアセタール樹脂として適正な分子量を維持し特に分子量  $1 \times 10^4$  以上の高分子量成分を適量保有させるためには重合反応により得られる粗ポリマーを速やかに微細化して失活剤との接触を促し触媒の失活を図ることが必要であり、例えば少なくとも粗ポリマーの80重量%以上好ましくは90重量%以上が1.5mm以下で、15重量%以上好ましくは20重量%以上が0.3mm以下の細粒であることが好ましい。重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いはアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。これらの塩基性化合物は0.001~0.5重量%、特に0.02~0.3重量%の水溶液として加えるのが好ましい。また好ましい温度は10~80℃、特に好ましくは15~60℃である。また、重合機排出後、生成物をこれらの水溶液に速やかに投入し失活させることが好ましい。かかる重合方法および失活方法にて調製された粗ポリアセタール樹脂は、更に洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を行う。

【0017】上記重合で得られる粗ポリアセタール樹脂は不安定末端部の分解除去または安定物質による不安定末端の封止等、公知の方法にて安定化処理を行い、さらには必要な各種安定剤を配合してブロー成形に供される。ここで用いられる安定剤としては、従来公知の安定剤を用いることが出来、例えば酸化防止剤としてのヒンダートフェノール系化合物と、他の補助安定剤として窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等の1種または2種以上との併用を挙げることができる。

【0018】以上、本発明のブロー成形用ポリアセタール樹脂の必要とする構成要件を満たすための重合反応条件、後処理条件等その調製上の留意点を述べたが、要は使用するポリアセタール樹脂が上記の如き基本的要件を具備することにあり、その調製上の要件は上記の説明に拘束されるものではない。

【0019】尚、本発明のブロー成形用ポリアセタール樹脂は本発明の目的を阻害しない限り必要に応じ、一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤等の1種または2種以上を配合して使用することができ、又他の熱可塑性樹脂、或いは無機または有機の繊維状、粉粒状、板状の充填剤を補助的に配合した組成物として使用することも出来る。

【0020】本発明において、上記ポリアセタール樹脂を用いてブロー成形により中空形成品を製造するにあたっては、一般の熱可塑性樹脂のブロー成形に用いられる

成形機を使用し、従来公知の方法に準じて行えばよい。即ち、上記のポリアセタール樹脂またはその組成物から成るペレットを押出機で可塑性し、これを環状のダイにより押出し、或いは射出して環状の熔融または軟化したパリソンを形成し、これを金型にはさんで内部に気体を吹き込み、膨らませて冷却固化し、中空体として成形される。特に、大型成形品の製造に好適である。成形条件としては、シリンダー温度およびダイ温度 185~230℃で行うのが好ましく、特に 190~220℃が好ましい。また、金型温度は40~90℃が好ましく、特に50~85℃が好ましい。内部に吹き込む気体としては、空気、窒素、その他いずれでも良いが、経済的理由から通常空気が用いられ、その吹き込み圧は3~10kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。更に、三次元ブロー成形機等の特殊成形機を使用することも可能であり、また、本発明のポリアセタール樹脂或いはその組成物を二層以上にしたり、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド樹脂等の他材料による層と組み合わせる多層ブロー成形を行うことも可能である。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂又はその組成物は、ブロー成形に最も重要な熔融張力と流動性の両方を兼備し、パリソンのドロウダウン等の支障がなく、効率的に安定したブロー成形が可能であり、外観、形状（偏肉、変形）、物性の良好なブロー成形品、特に大型のブロー成形をも安定して得られ、コンパウンド工程・ブロー成形工程において品質低下が少なくリサイクルにも好適である。また、本発明のブロー成形品は良好な機械的特性、耐薬品性を有し、自動車の燃料タンク或いはエンジンルーム内関連等の中空部品、容器、パイプ等の配管材料、その他、各種工業用途に広く利用することができる。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 参考例 1

##### ・ポリアセタール樹脂 A 1 の調製

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するパレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ100rpmで回転させながら、その一端にモノマーとして 1,3-ジオキソラン 3.3重量%、分岐成分として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル0.07重量%、および、分子量調節剤としメチラルール0.03重量%を含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じところへ触媒の三フッ化ホウ素のジブチルエーテル配位体の1%シクロヘキサン溶液を全モノマーに対して  $3 \times 10^{-3}$  mol% となるように連続的に添加し共重合を行った（ジャケットは80℃の水を使用）。分析の結果、本製造に用いた全モノマー中の活性不純物は、水  $4 \times 10^{-3}$  mol%、メタノール  $1 \times 10^{-3}$  mol%、蟻

酸  $1 \times 10^{-3}$  mol%, 合わせて  $6 \times 10^{-3}$  mol% であった。重合機排出口より排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながらトリエチルアミン 0.1% 含有する  $40^\circ\text{C}$  の水溶液を加え、微粒子に粉碎すると同時に冷却し触媒を失活した。さらに、その後分離、洗浄、乾燥を行い粗ポリアセタール共重合樹脂を得た。次いで、この粗ポリアセタール樹脂 100 重量部に対し安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(Irganox 1010、チバガイギー社製) 0.3 重量部およびメラミン 0.15 重量部を添加し、ペントの付いた 2 軸押出機にて、 $205^\circ\text{C}$  で熔融混練し、不安定部分を除去すると同時にペレット状のポリアセタール樹脂を得た。尚、ポリアセタール共重合体は下記の方法で分析の結果、2.7 重量% のオキシエチレン基を有し、且つ、分岐及び架橋部として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの残基 0.08 重量% を有し、末端メチラル残基は 0.04 重量% であった。又、重量平均分子量は  $2.1 \times 10^5$ 、分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量部は 3.5 重量%、分子量  $5 \times 10^6$  以上の超高分子量部は認められなかった。又、剪断粘度は  $2.4 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $190^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$ ) であり、熔融張力は 9.8 (g) であった。

【0023】尚、上記特性値の測定法は以下の通りである。

〔オキシエチレン残基及びメチラル末端基の測定〕ポリアセタール共重合体を、ヘキサフルオロイソプロパノール- $d_6$  に溶解し、プロトン NMR により測定した (測定温度  $45^\circ\text{C}$ )。

〔ジグリシジルエーテル残基 (分岐及び架橋部) の定量〕ポリアセタール共重合体を、塩酸-メタノール混合液中で加熱分解し、分解液を中和し、分離精製後、クロホルム- $d_1$  を溶媒としてプロトン NMR 測定 (測定温度  $25^\circ\text{C}$ ) を行った。尚、定量の為に酢酸を基準剤として使用し、定量はジグリシジルエーテルとして算出した。

〔重量平均分子量及び分子量分布〕TOSO 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、屈折率 (RI) 及び光散乱 (LS) にて測定し、ポリスチレン換算により算出した。尚、溶媒及びキャリアーはトリフルオロ酢酸ナトリウムを含むヘキサフルオロイソプロパ\*

\* ノールを用い、オープン温度  $40^\circ\text{C}$ 、溶液濃度 0.1wt%、キャリアー流量 0.2ml/分にて測定した。又、高分子量成分 ( $1 \times 10^6$  以上) は、上記 RI クロマトグラム (分布曲線) における特定高分子部以上の部分の面積比により算出した。

〔剪断粘度〕東洋精機製キャピラリー式レオメーターを用い、 $D/L = 1/10$  ( $D = 1 \text{ mm}$ ) のオリフィスを使用して、温度  $190^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$  における値を求めた。

10 〔熔融張力〕東洋精機製キャピラリー式レオメーター (オリフィスの  $D/L = 1/10$ 、 $D = 1 \text{ mm}$ ) を用い、温度  $190^\circ\text{C}$ 、押出速度  $10 \text{ mm/分}$ 、引取速度  $10 \text{ m/分}$  の場合の荷重 (張力) をロードセルにより測定した。

【0024】参考例 2~3、比較参考例 1~3

・ポリアセタール樹脂 A 2~3、ポリアセタール樹脂 B 1~3 の調製

1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル濃度を変えた以外は参考例 1 (A 1 の製造) と同様に重合、失活、および安定化処理を行い、ポリアセタール樹脂を得、同様に特性値を測定した。結果を併せて表 1 に示す。

参考例 4~5、比較参考例 4~6

・ポリアセタール樹脂 A 4~5、ポリアセタール樹脂 B 4~6 の調製

触媒濃度、活性不純物濃度、メチラル濃度、粗ポリアセタール樹脂粒子の粒子径等を変えた以外は参考例 1 (A 1 の製造) と同様に重合、失活、および安定化処理を行い、ポリアセタール樹脂を得た。その特性値を併せて表 1 に示す。

参考例 6~7

30 ・ポリアセタール樹脂 A 6~7 の調製

1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルに替えてプロピレングリコールジグリシジルエーテル (A 6)、または、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル (A 7) を用いた以外は参考例 1 (A 1 の製造) と同様に重合、失活、および安定化処理を行い、ポリアセタール樹脂を得た。その特性値を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

		参 考 例							比 較 参 考 例					
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
ポ リ マ ー No.		A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
重 合 条 件	コポリマー(wt%) (ジメチル)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	分岐・架橋形成モノマー (wt%)	0.07 <sup>*1</sup>	0.03 <sup>*1</sup>	0.10 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>	0	0.003 <sup>*1</sup>	0.22 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>	0.07 <sup>*1</sup>
	メチラー (wt%)	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0	0.1	0.03
	触媒 (mol%)	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	4×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	2×10 <sup>-3</sup>
	不純物 (mol%)	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	8×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	8×10 <sup>-3</sup>	8×10 <sup>-3</sup>
ポ リ マ ー 特 性	オキシエチレン残基	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
	分岐・架橋部残基量(wt%)	0.08 <sup>*1'</sup>	0.04 <sup>*1'</sup>	0.12 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>	0	0.004 <sup>*1'</sup>	0.24 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>	0.08 <sup>*1'</sup>
	重量平均分子量	2.1×10 <sup>4</sup>	1.9×10 <sup>3</sup>	2.3×10 <sup>3</sup>	2.7×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>	2.2×10 <sup>3</sup>	2.2×10 <sup>3</sup>	1.7×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>	3.4×10 <sup>3</sup>	3.5×10 <sup>3</sup>	3.5×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>
	分子量1×10 <sup>4</sup> 以上の高分子量成分 (wt%)	3.5	2.9	3.9	5.1	2.5	3.3	3.4	0.2	0.7	11.6	12.0	0	0.8
	樹脂の剪断粘度 (Pa·s)	2.4×10 <sup>2</sup>	2.3×10 <sup>3</sup>	2.6×10 <sup>3</sup>	2.7×10 <sup>3</sup>	2.2×10 <sup>3</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>	2.3×10 <sup>3</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	2.1×10 <sup>3</sup>	4.9×10 <sup>3</sup>	5.2×10 <sup>3</sup>	1.2×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>
	樹脂の熔融粘度 (g)	9.8	9.7	10.0	11.0	9.4	8.8	9.4	4.5	4.7	15.0	16.5	1.7	3.5

【0026】\*1、(\*1') : 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル (残基)

\*2、(\*2') : プロピレングリコールジグリシジルエーテル (残基)

\*3、(\*3') : ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル (残基)

実施例 1~7、比較例 1~6

ポリアセタール樹脂 A 1~7、ポリアセタール樹脂 B 1~6 をブロー成形機を用いて、シリンダー温度 200℃、ダイ温度 200℃、金型温度 70℃、吹き込み圧 5 kg/cm<sup>2</sup>、ダイ径 50mm、ダイス幅 5mm の条件で、80×120×240 (mm<sup>3</sup>) の箱型中空器を成形し、成形品の成形性 (パリソンのドローダウンの傾向、破れ)、成形品の肉厚の均一性、発泡の有無、外観等を評価した。結果を表 2 に示す。

【0027】尚、評価の方法は以下の通りである。 \*

\* [ドローダウン傾向] ブロー成形機からパリソンの長さが 120mm に達するまで押し出して、10秒後のパリソン長を測定し、130mm 以内を「微」、130~150 mm を「小」、150mm 以上を「大」とした。またパリソンが自重により切断落下したものを「DD」とした。

[ブロー時の破れ] 成形時に目視により材料の破れが起こっているか否かで測定した。

[成形品均厚性] 成形品をカットし、各側面部の上部、中央部、下部の厚みをマイクロメーターで測定し、厚さの変動 (平均肉厚に対する最高値と最低値の差の%) を調べた。

[外観] 目視により表面平滑性 (光沢の均一性、粗さ、斑点等) を観察した。

【0028】

【表 2】

	実 施 例							比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
ポ リ マ ー No.	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
パリソンのドローダウン性	微	微	微	微	微	小	小	大	大	微	微	DD	大
成形時の破れ	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有
厚み変動割合 (%)	9	9	8	7	10	11	10	24	20	16 <sup>*1</sup>	15 <sup>*1</sup>	— <sup>*2</sup>	— <sup>*2</sup>
成形時の発泡	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	無	有
外 観	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不良	不良	不良	不良

【0029】\*1 成形品に形状不良 (金型転写不良) が発生

\*2 測定不能

実施例 8~9、比較例 7~8

実施例 1、2、比較例 2、3 でブロー成形された、ポリ  
アセタール樹脂 A 1、A 2、B 2、B 3 の成形品を粉砕



機により細かく粉碎し、これをそれぞれ元のポリアセ  
 ー樹脂A1、A2、B2、B3に対し、リサイクル量  
 が50重量%含有するように混合した後、溶融張力を測定  
 し、更に再び、実施例1と同様な条件にてブロー成形を\*

\*行い、成形品の成形性、成形品の肉厚の均一性等を評価  
 した。結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

	実 施 例		比 較 例	
	8	9	7	8
ポ リ マ ー No.	A1	A2	B2	B3
樹脂の溶融張力 (g) (バージン)	9.8	9.7	4.7	15.0
樹脂の溶融張力 (g) (再使用50重量%)	9.6	9.5	2.5	7.1
ドロダウ性	微	微	DD	大
成形時の破れ	無	無	有	無
厚み変動割合 (%)	11	12	→ <sup>*1</sup>	23
成形時の発泡	無	無	無	有
外 観	良	良	不 良	不 良

【0031】\*1 測定不能